

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-28533

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>  
 G 01 N 1/28

識別記号 X  
 庁内整理番号 7808-2G

⑬ 公開 平成2年(1990)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全7頁)

⑭ 発明の名称 不純物の測定方法及び測定装置  
 ⑭ 特願 平1-105295  
 ⑭ 出願 平1(1989)4月25日  
 優先権主張 ⑭ 昭63(1988)4月25日 ⑭ 日本 (JP) ⑭ 特願 昭63-102199  
 ⑭ 発明者 前田 綾子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内  
 ⑭ 発明者 影山 もくじ 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内  
 ⑭ 発明者 荻野 正信 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内  
 ⑭ 発明者 吉井 新太郎 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内  
 ⑭ 出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
 ⑭ 代理人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

明細書

1. 発明の名称

不純物の測定方法及び測定装置

2. 特許請求の範囲

(1) 電気性の被測定物の表面に対しては、該被測定物の表面に溶解液の液滴を滴下する工程と、上記被測定物の表面上に滴下した液滴を被測定物の表面と接触するように移動させる工程と、上記移動の終了後に上記液滴を回収する工程と、上記回収した液滴を化学的分析法により分析して上記被測定物の表面上に付着していた不純物の種類及び量を測定する工程と、を具備したことを特徴とする不純物の測定方法。  
 (2) 溶解液としてHFとHF+HNO<sub>3</sub>とHF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とHCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のいずれか1つを用いることを特徴とする請求項(1)記載の不純物の測定方法。  
 (3) 電気性の被測定物の表面に対しては、該被測定物の表面に対し導電性となる溶解液の蒸気を用いて該被測定物の表面を導電性にする工程と、

上記被測定物の表面上に溶解液の液滴を滴下する工程と、

上記被測定物の表面上に滴下した液滴を被測定物の表面と接触するように移動させる工程と、上記移動の終了後に上記液滴を回収する工程と、上記回収した液滴を化学的分析法により分析して上記被測定物の表面上に付着していた不純物の種類及び量を測定する工程と、を具備したことを特徴とする不純物の測定方法。

(4) 電気性表面に対し導電性となる溶解液の蒸気としてはHFを用い、滴下する工程に用いる溶解液としてはHFとHF+HNO<sub>3</sub>とHF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とHCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のいずれか1つを用いることを特徴とする請求項(3)記載の不純物の測定方法。

(5) 被測定物の導電性表面上に溶解液の液滴を接觸させた状態で保持し、この液滴を回転運動と直線運動の組合せにより被測定物の表面上で走査させる工程と、

上記走査の終了後に上記液滴を回収する工程と

上記回収した液滴を化学的分析法により分析して上記被測定物の表面上に付着していた不純物種及び量を測定する工程とを具備したことを特徴とする不純物の測定方法。

(6) 被測定物の親水性表面に対し疎水性となる溶解液の露気を用いて該被測定物の表面を疎水性にする工程と、

上記被測定物の表面上に溶解液の液滴を接触させた状態で保持し、この液滴を回転運動と直線運動の組合せにより被測定物の表面上で走査させる工程と、

上記走査の終了後に上記液滴を回収する工程と、上記回収した液滴を化学的分析法により分析して上記被測定物の表面上に付着していた不純物の種類及び量を測定する工程とを具備したことを特徴とする不純物の測定方法。

(7) 表面処理用の溶解液の液滴が滴下される被測定物を保持する保持台と、前記保持台を収容する分析容器と、

上記被測定物の表面に滴下された液滴が被測定

従来、ウエーハ表面上の汚染度の測定には、二次イオン質量分析法、オージュ分光分析法や中性子放射化分析法などによる方法が用いられている。

しかしこのような方法は、大がかりでかつ高価な測定機器が必要であるために分析コストがかかる。また分析操作に熟練を必要とする欠点がある。その上、電子ビームや光ビームを使用した分析法であるため、局所分析は可能であるが、全面の汚染量評価が不可能であるという欠点がある。

そのため上記のような機器分析方法に代わり、基板ウエーハ全面の汚染度を簡便に測定する方法として、ウエーハの表面上に予め所定膜厚の酸化膜を形成し、ウエーハ表面の不純物を酸化膜中にとりこんでおき、この酸化膜を沸騰露気を用いて溶解し、その溶解液を回収して分光分析装置を用いて不純物を測定する方法がある。この方法は気相分解法と呼ばれている。しかし、この方法では酸化膜形成工程が必要になる。そして、この酸化膜形成工程の際には酸化露気から酸化膜に対して不純物が混入したり、これとは反対にウエーハ

物の表面と接觸しあつ表面の全面を移動するような運動を上記分析容器に与える駆動機構とを具備したことを特徴とする不純物の測定装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【発明の目的】

##### 【産業上の利用分野】

この発明は被測定物の表面、特に半導体ウエーハの表面に付着している不純物の種類及び量を測定する不純物の測定方法及び測定装置に関する。

#### 【従来の技術】

半導体ウエーハ上に形成された酸化膜等の薄膜中にナトリウム(Na)、カリウム(K)、鉄(Fe)等の不純物が含まれていると、その量が微量であっても、半導体素子の電気的特性に大きな影響を与えることは良く知られている。従って、半導体素子の電気的特性を向上させるためには、ウエーハ表面からの不純物の混入をでき得る限り抑制することが必要である。そのためにはウエーハ表面上の汚染度を正確に分析、測定する必要がある。

表面から酸化露気中に不純物が蒸発したり、ウエーハ表面からウエーハ内部に拡散したり、さらにはウエーハ内部に含まれている不純物が酸化膜中に拡散したりする。そのためこの方法は分析値の信頼性という観点からは望ましくない。

さらに従来法として、ウエーハ表面上に酸化工程による酸化膜を形成することなく、ウエーハ全体を沸騰溶液中に浸すことにより、表面に自然に形成されている自然酸化膜を溶解し、この溶解液を回収して分光分析装置を用いて不純物を測定する方法がある。ところが、この方法では、不純物の回収に必要な沸騰溶液の量が極めて多くなるため、溶液中に含まれる不純物の濃度が著しく低下し、分析の感度及び精度が落ちるという欠点がある。しかもこの方法では、容器に付着している不純物により沸騰溶液が汚染される可能性が極めて高い。

また、ウエーハ裏面の汚染も含まれる。

#### 【発明が解決しようとする課題】

前述のように従来法には、測定コストが高価

であるにもかかわらず、信頼性が低い、感度及び精度が低い等の欠点がある。

本発明はこれらの問題を解決するためになされたものであり、その目的は、測定物の表面に付着している不純物を高感度及び高精度に測定することができ、かつ分析コストが安く信頼性も高い不純物の測定方法及び測定装置を提供することにある。

#### 【発明の構成】

##### (課題を解決するための手段)

(1) 本発明の不純物の測定方法は疎水性の被測定物表面に対しては、該被測定物の表面上に溶解液の液滴を滴下する工程と、上記被測定物の表面上に滴下した液滴を被測定物の表面と接触するように移動させる工程と、上記移動の終了後に上記液滴を回収する工程と、回収した液滴を化学的分析法により分析して上記被測定物の表面上に付着していた不純物の種類及び量を測定する工程とを具備することを特徴とする。

(2) 本発明の不純物の測定方法は、親水性の

(4) また本発明の測定装置は、表面処理用の溶解液の液滴が滴下される被測定物を保持する保持台と、前記保持台を収容する分析容器と、上記被測定物の表面に滴下された液滴が被測定物の表面と接触しつつ表面の全面を移動するような運動を上記分析容器に与える駆動機構とを具備したことを特徴とする。

#### (作用)

本発明の測定方法では、液滴を滴下し、この液滴を被測定物の表面と接触するように移動させることにより、被測定物表面に存在する不純物がこの液滴に回収される。

上記液滴は被測定物表面以外の物には一切接触せず、かつ適当な量となり、十分な不純物濃度となるため、高信頼性の測定が高感度及び高精度で行うことができる。

#### (実施例)

以下、図面を参照してこの発明を実施例により説明する。

まず、第1図の正面図に示すような構造の密閉

被測定物表面に対しては、該被測定物の表面に対し疎水性となる溶解液の蒸気を用いて、該被測定物の表面を疎水性にする工程と、

上記被測定物の表面上に溶解液の液滴を滴下する工程と、上記被測定物の表面上に滴下した液滴を被測定物の表面と接触するように移動させる工程と、上記移動の終了後に上記液滴を回収する工程と、回収した液滴を化学的分析法により分析して上記被測定物の表面上に付着していた不純物の種類及び量を測定する工程とを具備することを特徴とする。

(3) さらに本発明の不純物の測定方法は、該測定物の表面上に溶解液の液滴を接触させた状態で保持し、この液滴を回転運動と直線運動の組合せにより被測定物の表面上で走査させる工程と、上記走査の終了後に上記液滴を回収する工程と、回収した液滴を化学的分析法により分析して上記被測定物の表面上に付着していた不純物の種類及び量を測定する工程とを具備したことを特徴とする。

容器10を用意する。この密閉容器10の内部には上下方向に一定の間隔で複数のウエーハ保持台11がセットできるようになっており、各ウエーハ保持台11には半導体ウエーハを収納するためウエーハと同じ形状の溝部12が設けられている。また、上記密閉容器10の底部には処理液を溝たすための溝部13が設けられている。

そこで、上記ウエーハ保持台11の各溝部12内に被測定物としてシリコン半導体ウエーハ14を挿入した後、ウエーハ保持台11を密閉容器10の所定位置にセットし、かつ底部に設けられた溝部13に溶解液として沸化水素酸(HF)溶液15を溝たす。なお、このとき、各ウエーハ14の表面には自然酸化膜16が形成されている。この後、密閉容器10を図示しない蓋で密閉し、常温で約30分間放置する。これにより、沸化水素酸溶液15が蒸発し、密閉容器内が沸化水素酸による蒸気で溝たされる。各ウエーハ表面に形成されていた自然酸化膜16はこの沸化水素酸の蒸気に触れることによって溶解され、微量の溶解液がウエー

ハ表面に付着する。

次に上記処理が行われたウエーハ14をウエーハ保持台11と共に密閉容器10から取出す。そして、第2図の断面図に示すように、ウエーハ14の表面上に0.5%～2%の濃度の沸化水素酸溶液の液滴17をマイクロビペット18により、例えば50μl～200μlの量だけ滴下する。この液滴17は不純物濃度が100ppm以下の中純度の沸化水素酸溶液を用いる。このとき、ウエーハ14は前述の沸化水素酸の蒸気による処理により疎水性となっているため、液滴17はウエーハ表面にはなじまず、図示するように球状になる。

この後、第3図(a)、(b)、(c)の断面図に示すように、ウエーハ14をウエーハ保持台11と共に種々の方向に傾けたり、回転運動させる等の方法により、第4図に示すように軌跡が螺旋状になるように液滴をウエーハ上の全面に走査、移動させる。あるいは第5図に示すように軌跡が巡回を連続的に繰返すような形状となるように液滴をウエーハ上の全面に走査、移動させる。これによ

は液滴するための100μl程度で済む。このため、溶解液中の不純物濃度は従来方法の場合の約50倍となる。しかも回収された液滴はウエーハ表面以外の物には一切接触せず、ウエーハ表面上の不純物を含む自然酸化膜のみが溶解されている。このため、液滴は適度な量となりかつ十分な不純物濃度となり、また外部からの不純物汚染が含まれないため、高信頼性の測定が高濃度及び高精度で行うことができる。これにより、ウエーハ表面の10<sup>9</sup>～1.0<sup>10</sup>(原子/cm<sup>2</sup>)程度の不純物が、酸化工程を含まずに迅速にかつ簡便に測定できるようになった。

次にこの発明の第2の実施例による方法を説明する。

この第2の実施例の方法では、例えば上記実施例の方法の場合と同様に、沸化水素酸溶液の蒸気で処理することにより、ウエーハ表面に形成されていた自然酸化膜を溶解する。

この後、第6図の断面図に示すように、凹状のくぼみを有する治具20上にウエーハ14を密着

り、ウエーハ表面に滴下された沸化水素酸溶液の液滴により、予めウエーハ表面上に付着していた自然酸化膜を溶解した溶解液が回収される。

溶解液を回収した液滴はその後、スポット等により採取し、それを分光分析装置を使用した化学的分析法により分析して、不純物の種類及び量の測定を行ない、元のウエーハの汚染度を判断する。なお、ウエーハ表面の自然酸化膜の溶解及び沸化水素酸溶液の滴下並びに移動の各作業は、全て0.3μmのULPAフィルタを用いたクラス10以下の清浄度を持つグローブボックスを使用して行った。

上記実施例の方法によれば、高価な測定機器を必要としないために測定コストが安くなる。また、ウエーハ表面に形成されている自然酸化膜を含む沸化水素酸の量が、ウエーハを沸化水素酸溶液中に投す場合と比較して格段に少なくすることができる。例えば、ウエーハを沸化水素酸溶液中に浸して自然酸化膜を溶解する場合には沸化水素酸溶液が5ml程度必要になるが、上記実施例の方法で

させる。治具20上にウエーハ14を密着させるためには、治具20の内部に設けられた管21から排気を行ない、ウエーハ14を裏面から吸引することにより行われる。

なお、第6図中、ウエーハ14の表面には自然酸化膜が溶解された溶解液22が付着している。

次に治具20に密着しているウエーハ表面の端部に0.5～2%の濃度の沸化水素酸溶液の液滴23をマイクロビペット等により50μl～200μlの量だけ滴下する。この液滴23は不純物濃度が100ppm以下の中純度の沸化水素酸溶液を用いた。このとき、ウエーハ14は前述の沸化水素酸の蒸気による処理により疎水性となっているため、液滴23はウエーハ表面にはなじまず、図示するように球状になる。

この後、第6図に示すように治具20の中心を回転軸として水平面内で治具20を回転運動させる。回転数は5～40rpm程度とする。これにより、ウエーハ表面の端部に滴下された沸化水素酸溶液の液滴23は、遠心力と重力により、回転

しているウエーハ14上に付着している溶解液22を回収しつつ順次移動する。これにより、予めウエーハ表面上に付着していた溶解液22の回収が行われる。

溶解液を回収した液滴23はその後、上記実施例の場合と同様にスポット等により採取し、それを分光分析装置を使用した化学的分析法により分析して、不純物の種類及び量の測定を行ない、元のウエーハの汚染度を判断する。

この第2実施例の方法も、高価な測定機器を必要としないために測定コストが安くなる。また、液滴は適度な量となりかつ十分な不純物濃度となる。その上外部からの不純物汚染がないため、信頼性の高い測定を高感度及び高精度で行うことができる。

上記第6図による実施例の方法の応用として、凹状のくぼみを有する治具を用い、第7図に示すように、回転軸を傾けてウエーハ14を回転運動させることにより、液滴23をウエーハ表面上で走査、移動させることができる。

なお、上記第3図もしくは第7図に示すように、ウエーハ上に液滴を滴下させた後、ウエーハに運動を与えてウエーハ表面の溶解液を回収する際には、第10図の断面図に示すように複数枚のウエーハ14を収納できる分析容器30を用意し、この容器30に対して上記のような運動を与える駆動機構40を設けるようにすれば、回収の効率を向上させることができる。なお、このような装置は、上記のような分析容器30を設けず、1枚のウエーハを収納したウエーハ保持台を上記駆動機構40により運動させて前記のような軌跡により溶解液を回収するようにしてもよい。

溶解液の例としては以下に挙げるものがある。

- (1) HF
- (2) HF + HNO<sub>3</sub>
- (3) HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- (4) HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

なお、この発明は上記の実施例に限定されるものではなく種々の変形が可能であることはいうまでもない。例えば上記実施例ではこの発明を半導

第6図及び第7図の方法はスポット状治具等を用いないため、それらの治具から不純物が混入することを防止できる。

さらに上記第6図による第2実施例の方法の他の応用として、第8図の断面図に示すように、予め液滴23をスポット状治具24で支持しつつウエーハ表面に接触させ、その後、ウエーハ14を図示のように回転運動させると共にスポット状治具24で支持された液滴23を水平方向に移動させることによりウエーハ表面上に付着していた溶解液22を回収することができる。

また上記第6図による第2実施例の方法の他の応用として、第9図の断面図に示すように、ウエーハ14を表面が下側となるように支持し、液滴23を皿状治具25上に保持しつつウエーハ表面に接触させ、その後、ウエーハ14を図示のように回転運動させると共に皿状治具25で保持された液滴23を水平方向に移動させることにより、予めウエーハ表面上に付着していた溶解液22を回収することができる。

体ウエーハ表面の不純物測定に実施した場合について説明したが、これは他に例えばシリコン酸化膜やシリコン窒化膜中の不純物測定や、一般的の金属表面の汚染度の測定にも実施でき、被測定物表面の堆積物層を溶解する溶解液の種類もその材料に応じて適宜選択することができる。また、被測定物表面が、次に滴下される液滴と疎水性の関係にある場合には、溶解液の蒸気によって予め表面を疎水性にする工程は不要である。

#### 【発明の効果】

本発明は前述のように構成されているので、以下に掲げる効果を有する。

- (1) 本発明方法によれば、被測定物の表面に付着している不純物を高感度及び高精度に測定することができる。
- (2) 本発明装置によれば、測定コストが安く、しかも精度も信頼性も高い不純物の測定が可能となる。

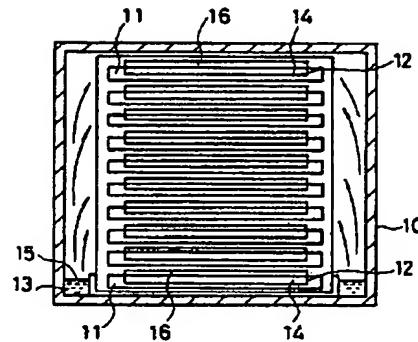
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例の方法を実施す

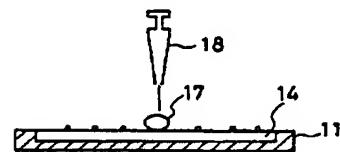
るために使用される容器の構成を示す正面図、第2図及び第3図はそれぞれ上記実施例の方法を説明するための断面図、第4図及び第5図はそれぞれ上記実施例の方法による液滴の軌跡を示す図、第6図はこの発明の他の実施例による方法を説明するための断面図、第7図ないし第9図はそれぞれこの発明の他の実施例の応用の方法を説明するための断面図、第10図はこの発明で使用される装置の構成を示す図である。

10…密閉容器、11…カエーハ保持台、12…  
13…滴部、14…シリコン半導体ウェーハ、  
15…沸化水素酸溶液、16…自然酸化膜、17…  
沸化水素酸の液滴、18…マイクロベット、20…  
治具、21…管、22…溶解液、23…沸化  
水素酸溶液の液滴、24…スポット状治具、25…  
皿状治具、30…分析容器、40…駆動機構。

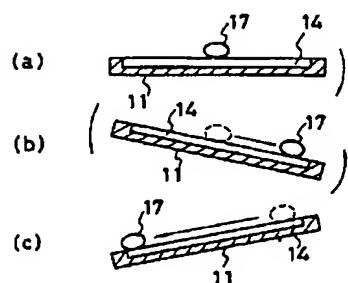
出願人代理人弁理士鈴江武彦



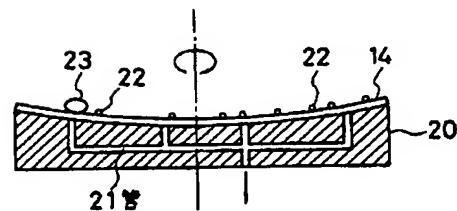
第1図



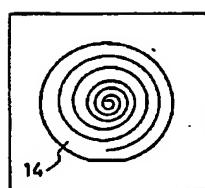
第2図



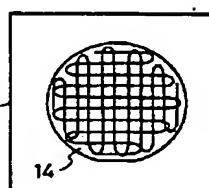
第3図



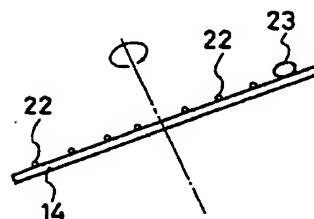
第6図



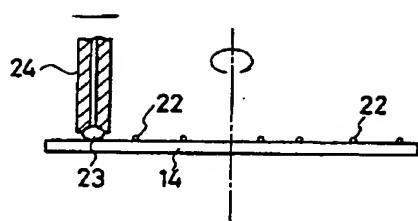
第4図



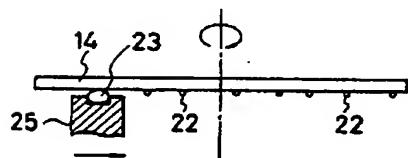
第5図



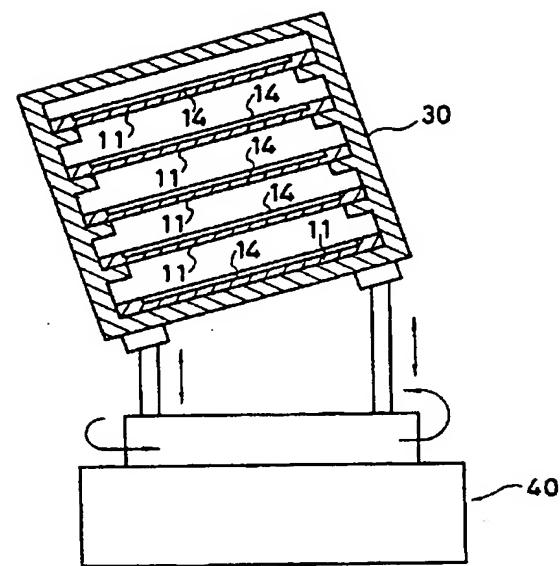
第7図



第 8 図



第 9 図



第 10 図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)3月7日

【公開番号】特開平2-28533

【公開日】平成2年(1990)1月30日

【年通号数】公開特許公報2-286

【出願番号】特願平1-105295

【国際特許分類第6版】

G01N 1/28

【F I】

G01N 1/28 X 8310-2】

手続用紙上

平成 年 月 日

特許庁長官 清川佑二

1. 事件の表示

特願平1-105295号

2. 発明の名称

不純物の測定方法及び測定装置

3. 指定する者

事件との関係 特許出願人

(307) 株式会社 東芝

4. 代理人

京都府千代田区霞が関3丁目7番2号  
錦糸内 外国特許事務所内  
〒100 電話03(3502)3181(大代表)  
(5847)弁理士 錦江武彦

5. 白発補正

6. 補正の対象

明細書

7. 補正により増加する発明の数 34

8. 補正の内容

明細書全文を別紙の通り訂正する。

明細書

1. 発明の名称

不純物の測定方法及び測定装置

2. 特許請求の範囲

(1) 被測定物の表面に不純物測定用の溶解液の液滴を接触させる工程と、この液滴を回収する工程と、回収した液滴を分析して、被測定物の表面に付着していた不純物の種類を検定する工程と、

を具備したことを特徴とした不純物の測定方法。

(2) 不純物測定用の溶解液の液滴に対し親水性の樹脂にある被測定物の表面に、前記液滴を接触させる工程と、

この不純物測定用の溶解液の液滴を回収する工程と、

回収した液滴を分析して前記被測定物の表面に付着していた不純物の種類を検定する工程と、

を具備したことを特徴とする不純物の測定方法。

(3) 不純物測定用の溶解液の液滴に形成された化粧膜または空化膜が除去されていることを特徴とする請求項(2)記載の不純物の測定方法。

(4) 被測定物の表面に形成されていた硝化膜が、シリコン酸化膜であることを特徴とする請求項(3)記載の不純物の測定方法。

(5) 被測定物の表面に形成されたシリコン酸化膜が、自然酸化膜であることを特徴とする請求項(4)記載の不純物の測定方法。

(6) 被測定物の表面に形成された空化膜、シリコン酸化膜であることを特徴とする請求項(3)記載の不純物の測定方法。

(7) 不純物測定用の溶解液の液滴に対し親水性の樹脂にある被測定物の表面を親水性にする工程と、

親水性になった被測定物の表面に不純物測定用の溶解液の液滴を接触させる工程と、

この液滴を回収する工程と、

回収した液滴を分析して前記被測定物の表面に付着していた不純物の種類を測定する工程と、

を具備することを特徴とする不純物の測定方法。

(8) 前記被測定物の表面を親水性にする溶解液を、前記被測定物の表面に接触させることを特徴とする請求項(7)記載の不純物の測定方法。

(9) 前記被測定物の表面を親水性にする溶解液の濃度を、前記被測定物の表面に接触させることを特徴とする請求項(7)記載の不純物の測定方法。

(10) 前記被測定物の表面を親水性にする溶解液の濃度を、前記被測定物の表面に付着することを特徴とする請求項(8)記載の不純物の測定方法。

(11) 前記被測定物の表面に、前記不純物測定用の溶解液を接触させることにより、前記被測定物の表面に付着した前記被測定物の表面を親水性にする溶解液、前記不純物測定用の溶解液を接触させることを特徴とする請求項(10)記載の不純物の測定方法。

(12) 不純物測定用の溶解液の液滴に対し親水性の関係にある被測定物の表面には、離化膜または空化膜が形成されていることを特徴とする請求項(7)ないし(11)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(13) 被測定物の表面に形成された離化膜が、シリコン離化膜であることを特徴とする請求項(5)記載の不純物の測定方法。

(14) 被測定物の表面に形成されたシリコン離化膜が、自然離化膜であることを特徴とする請求項(13)記載の不純物の測定方法。

(15) 被測定物の表面に形成された空化膜が、シリコン空化膜であることを特徴とする請求項(12)記載の不純物の測定方法。

(16) 被測定物の表面を親水性にする溶解液に液滴が含まれていることを特徴とする請求項(8)記載の不純物の測定方法。

(17) 被測定物の表面を親水性にする溶解液に含まれる液滴は、沸騰水素液(HF)であることを特徴とする請求項(16)記載の不純物の測定方法。

ないし(27)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(29) 被測定物の表面に液滴を接触させる工程と、前記液滴を回収する工程との間に、

前記被測定物の表面に落下した前記液滴を、前記被測定物の表面と接触するよう移動させる工程を有することを特徴とする請求項(1)ないし(28)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(30) 不純物測定用の溶解液の液滴を移動させる工程において、

前記液滴の形状が、直線状、螺旋状または旋回状、連続的に繰り返したような形状のいずれかとなるよう移動させることを特徴とする請求項(29)記載の不純物の測定方法。

(31) 不純物測定用の溶解液の液滴を移動させる工程において、

被測定物を、回転運動、直線運動またはこれらを組み合わせた運動のいずれかを行わせることにより、前記液滴を移動させることを特徴とする請求項(29)ないし(30)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(32) 不純物測定用の溶解液の液滴を移動させる工程において、

被測定物を四回のくぼみを有する治具上に載せさせ、前記治具の中心を回転軸とし、水平面内で前記治具を回転運動させ、遠心力と重力により前記液滴を移動させることを特徴とする請求項(29)ないし(31)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(33) 不純物測定用の溶解液の液滴を移動させる工程において、

水平面に対して傾きを持つ回転軸で被測定物を回転させ、前記液滴を移動させることを特徴とする請求項(29)ないし(32)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(34) 不純物測定用の溶解液の液滴を移動させる工程において、

前記液滴をスポット状治具で支持し、かつ被測定物の表面に接触させ、前記被測定物を回転運動させるとともに、前記スポット状治具により支持された前記液滴を水平方向に移動させることにより、前記液滴を移動させることを特徴とする請求項(29)ないし(33)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(35) 不純物測定用の溶解液の液滴を移動させる工具において、

(18) 不純物の種類を測定する工程において、

不純物の量も測定することを特徴とする請求項(1)ないし(17)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(19) 被測定物が、半導体であることを特徴とする請求項(1)、ないし

(18)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(20) 被測定物である半導体が、シリコンであることを特徴とする請求項(19)記載の不純物の測定方法。

(21) 被測定物である半導体が、ウエハであることを特徴とする請求項(19)記載の不純物の測定方法。

(22) 接触させる不純物測定用の溶解液の液滴に酸が含まれていることを特徴とする請求項(1)ないし(21)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(23) 接触させる不純物測定用の溶解液の液滴に含まれる酸は、沸騰水素液(HF)であることを特徴とする請求項(22)記載の不純物の測定方法。

(24) 接触させる不純物測定用の溶解液の液滴に、酸と酸化剤が含まれていることを特徴とする請求項(1)ないし(21)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(25) 接触させる不純物測定用の溶解液の液滴には、

$H_2O_2 + HNO_3$ ,  $H_2O_2 + H_2O_2$ , 又は  $HCl + H_2O_2$ 、

のいずれかを含むことを特徴とする請求項(24)に記載の不純物の測定方法。

(26) 接触させる不純物測定用の溶解液の液滴の不純物濃度は、100ppm以下であることを特徴とする請求項(1)ないし(25)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(27) 接触させる不純物測定用の溶解液の液滴の量は、50~200μlであることを特徴とする請求項(1)ないし(25)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(28) 被測定物の表面に不純物測定用溶解液の液滴を接触させる工程において、

被測定物を水平又は水平に近い状態に保持することを特徴とする請求項(1)

被測定物の表面が下側となるように支持し、前記液滴を前記被測定物の表面に接触させて回転治具(25)で保持した後、前記被測定物を回転運動させると共に、前記回転治具(25)で保持された前記液滴を水平方向に移動させることを特徴とする請求項(29)記載の不純物の測定方法。

(36) 不純物測定用の溶解液の液滴を移動させる工程において、

被測定物の表面に接触している前記液滴の形状が、球状であることを特徴とする請求項(29)ないし(35)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(37) 不純物測定用の溶解液の液滴と、被測定物の表面との接触は、前記液滴を滴下させることにより行われることを特徴とする請求項(1)ないし(36)の内いずれかに記載の不純物の測定方法。

(38) 被測定物を保持する手段と、

被測定物の表面に不純物測定用の溶解液の液滴を接触させる手段と、

この液滴を回収する手段と、

回収された前記液滴を分析する手段と、

を具備することを特徴とする不純物の測定装置。

(39) 被測定物を保持する手段と、

被測定物の表面に不純物測定用の溶解液の液滴を接触させる手段と、

この液滴を前記被測定物表面に接触させながら移動させる手段と、

前記液滴を移動させた後、この液滴を回収する手段と、

回収された液滴を分析する手段と、

を具備することを特徴とする不純物の測定装置。

(40) 被測定物を保持する手段と、

被測定物の表面に蒸気を付着させる手段と、

被測定物の表面に不純物測定用の溶解液の液滴を接触させる手段と、

この液滴を回収する手段と、

回収された前記液滴を分析する手段と、

を具備することを特徴とする不純物の測定装置。

(41) 被測定物を保持する手段と、

被測定物の表面に蒸気を付着させる手段と、

被測定物の表面に不純物測定用の溶解液を接触させる手段と、この液滴を被測定物表面に接触させながら移動させる手段と、この液滴を移動させた後、液滴を回収する手段と、回収された液滴を分析する手段と、を具備することを特徴とする不純物の測定装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【発明の目的】

##### （生産上の利点分野）

本発明は被測定物の表面、特に半導体ウエハの表面に付着している不純物の種類、又は、種類及び量を測定する不純物の測定方法及び測定装置に関する。

#### （従来の技術）

半導体ウエハ上に形成された酸化膜や塗装膜等の薄膜中に、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、鉄（Fe）等の不純物が含まれていると、その量が微量であっても、半導体素子の電気的特性に大きな影響を与えることは良く知られている。

従って、半導体素子の電気的特性を向上させるためには、ウエハ表面から不純物の混入をできる限り抑制することが必要である。

そのためには、ウエハ表面上の汚染度を正確に分析し、測定する必要がある。

従来、ウエハ表面上の汚染度の測定には、二次イオン質量分析法、オージュ分析法や中性子放射線分析法などによる方法が用いられている。

しかし、このような方法は、大がかりで、かつ高価な測定装置が必要であるために分析コストがかかる。また分析操作に熟練を必要とする欠点がある。その上、電子ビームや光ビームを使用した分析法であるため、局所分析は可能であるが、全面の汚染度評価が不可能であるという欠点がある。

そのため上記のような複数分析方法に代わり、基板ウエハ全面の汚染度を簡便に測定する方法として、ウエハの表面上に予め所定範囲の酸化膜を形成し、ウエハ表面の不純物を酸化膜中にとりこんでおき、この酸化膜を沸騰硫酸を用いて溶解し、その溶解液を回収して分光分析装置を用いて不純物を測定する方法がある。この方法は見掛け分解法と呼ばれている。

しかし、この方法では酸化膜形成工程が必要になる。そして、この酸化膜形成工程の際には酸化膜選択から酸化膜に対して不純物が侵入したり、これとは反対にウエハ表面から酸化膜中に不純物が漏出したり、ウエハ表面からウエハ内部に拡散したり、さらにはウエハ内部に含まれている不純物が酸化膜中に拡散したりする。そのためこの方法は分析値の信頼性という観点からは望ましくない。

さらに従来方法として、ウエハ表面上に酸化工程による酸化膜を形成することなく、ウエハ全体を濃硫酸中に浸すことにより、表面に自然に形成されている自然酸化膜を溶解し、この溶解液を回収して分光分析装置を用いて不純物を測定する方法がある。

ところが、この方法では、不純物の回収に必要な溶解液の量が極めて多くなるため、液滴中に含まれる不純物の濃度が著しく低下し、分析の感度及び精度が落ちるという欠点がある。しかもこの方法では、容器に付着している不純物により溶解液が汚染される可能性が極めて高い。また、ウエハ表面の汚染も含まれる。

#### （発明が解決しようとする課題）

前述のように従来法には、測定コストが高価であるにもかかわらず、信頼性が低い、感度及び精度が低い、等の欠点がある。

本発明はこれらの問題を解決するためになされたものであり、その目的は、被測定物の表面に付着している不純物を高感度及び高精度で測定することができ、かつ分析コストが安く、信頼性も高い、不純物の測定方法及び測定装置を提供することにある。

#### 【発明の構成】

##### （課題を解決するための手段）

###### （1）本発明に係る不純物の測定方法は、

被測定物の表面に不純物測定用の溶解液の液滴を接触させる工程と、

この液滴を回収する工程と、

前記回収した液滴を分析して、被測定物の表面に付着していた不純物の種類及び量を測定する工程とを具備することを特徴とする。

###### （2）本発明の不純物の測定方法は、

疎水性の被測定物表面に対して、該被測定物の表面上に不純物測定用の溶解液を

上記分析容器に与える駆動機構とを具備したことを特徴とする。

#### （作用）

（1）本発明の測定方法では、不純物測定用の溶解液の液滴を被測定物表面に接触させ、この液滴を被測定物の表面と接触させながら移動させることにより、被測定物表面に存在する不純物をこの液滴に回収させる。

前記液滴は、被測定物表面以外の物には一切接触せず、かつ適当な量となり、十分な不純物濃度となるため、高感度性の測定が高感度及び高精度で行うことができる。

（2）被測定物の表面が、次に滴下される不純物測定用の溶解液の液滴に対し、疎水性の関係にある場合には、不純物測定用の溶解液の液滴を被測定物表面に接触させ、この液滴を被測定物の表面と接触させながら移動させることにより、被測定物表面に存在する不純物をこの液滴に回収させる。

前記液滴は被測定物表面以外の物には一切接触せず、かつ適当な量となり、十分な不純物濃度となるため、高感度性の測定が高感度及び高精度で行うことができる。

（3）被測定物の表面が、次に滴下される不純物測定用の溶解液の液滴に対し、疎水性の関係にある場合には、

まず、被測定物の表面を疎水性にする溶解液の蒸気を用いて、前記被測定物の表面を疎水性にする。その後に、前記（2）と同じ作用により、不純物の測定を行う。

#### （実施例）

##### （第1実施例）

以下、図面を参照してこの本発明の第1実施例による方法を説明する。

まず、第1図の正面図に示すような構造の密閉容器10を用意する。

この密閉容器10の内部には上下方向に一定の間隔で複数の被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）保持台11がセットできるようになっており、各被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）保持台11には被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）を収容するため被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）と同じ形状の容器12が設けられている。そして、上記密閉容器10の底部には

処理液を満たすための溝部13が設けられている。

(A) そこで、上記被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）保持台11の各溝部12内に被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14を挿入した後、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）保持台11を密閉容器10の測定位置にセットし、かつ底部に設けられた溝部13に溶解液15として例えば沸化水素酸（HF）溶液を満たす。

なお、このとき、各被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14の表面には自然酸化膜16が形成されている。

この後、密閉容器10を図示しない蓋で密閉し、常温で約30分間放置する。これにより、溶解液（例えば沸化水素酸溶液）15が蒸発し、密閉容器内が溶解液（例えば沸化水素酸溶液）による蒸気で満たされる。

各被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面に形成されていた自然酸化膜16はこの溶解液（例えば沸化水素酸溶液）の蒸気と触れることによって溶解され、蒸気の溶解液が被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面に付着する。

(B) 次に上記処理が行われた被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14を被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）保持台11と共に密閉容器10から取出す。そして、第2図の断面図に示すように、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14の表面に0.5%～2%の濃度の不純物測定用の被液（例えば沸化水素酸被液）17をマイクロビペット18により、例えば50μl～200μlの量だけ満たす。

この被液17は不純物濃度が100ppm以下の高純度の溶液（例えば沸化水素酸溶液）を用いる。

このとき、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）は前述の被液（例えば沸化水素酸溶液）の蒸気による処理により導水性となっているため、被液17は被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面にはなじまず、図示するように球状になる。

(C) この後、第3図(a)、(b)、(c)の断面図に示すように、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14を被測定物保持台11と共に種々の方

向に、回転運動させる等の方法により、第4図に示すように被液が球状になるように被液を被測定物上の全面に走査、移動させる。

あるいは第5図に示すように被液が被液を連続的に継続するような形状となるように被液を被測定物上の全面に走査、移動させる。

これにより、被測定物表面に溝部23が設けられた溝部（例えば沸化水素酸溶液）の被液により、予め被測定物表面に付着していた自然酸化膜を溶解した溶解液が回収される。

(D) その溶解液を回収した被液は、その後、スポット等により採取し、それを分光分析装置を使用した化学的分析法等により分析して、不純物の種類、または濃度及び量、の測定を行い、元の被測定物の不純度を判断する。

なお、被測定物表面の自然酸化膜の溶解及び被液（例えば沸化水素酸溶液）の溝部23並びに移動の各作業は、全て0.3mmのU1APルフィルタを用いたクラス10以下の清浄度を持つグローブボックスを使用して行った。

前記実施例の方法によれば、高価な測定機器を必要としないために測定コストが安くなる。

また、被測定物表面に形成されている自然酸化膜を含む被液（例えば沸化水素酸溶液）の量が、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）を溶液（例えば沸化水素酸溶液）中に浸す場合と比較して溶栓に少なくすることができる。

例えば、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）を溶液（例えば沸化水素酸溶液）中に浸して自然酸化膜を溶解する場合には、溶液（例えば沸化水素酸溶液）が5ml程度必要になるが、上記実施例の方法では、溶液にするための100μl程度で済む。

そのため、溶解液中の不純物濃度は従来方法の場合の約50倍となる。

しかも回収された被液は被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面以外の物には一切接触せず、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面上の不純物を含む自然酸化膜のみが溶解されている。このため、被液は濃度な量となりかつ十分な不純物濃度となり、また外部からの不純物汚染が含まれないため、高信頼性の測定が高濃度及び高精度で行うことができる。

これにより、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面の10<sup>3</sup>～

10<sup>10</sup>（原子/cm<sup>2</sup>）程度の不純物が、酸化工程を含まずに迅速にかつ簡便に測定できるようになつた。

(第2実施例)

次に本発明の第2実施例による方法を説明する。

(A) 本発明の第2実施例の方法では、例えば第1実施例の方法の場合と同様に、溶液（例えば沸化水素酸溶液）の蒸気で処理することにより、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面に形成されていた自然酸化膜を溶解する。

(B) その後、第6図の断面図に示すように、凹状のくぼみを有する治具20上に被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14を密着させる。

治具20上に被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14を密着させたためには、治具20の内部に設けられた管21から排気を行い、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14を裏面から吸引することにより行われる。

なお、第6図中、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14の表面には自然酸化膜が溶解された溶解液22が付着している。

次に治具20に密着している被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面の端部に0.5%～2%の濃度の溶解液の被液（例えば沸化水素酸溶液）23をマイクロビペット等により50μl～200μlの量だけ満たす。

この被液23は、不純物濃度100ppm以下の高純度の被液（例えば沸化水素酸溶液）を用いた。

このとき、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14は前述の溶解液（例えば沸化水素酸溶液）15の蒸気による処理により導水性となっているため、被液23は被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面にはなじまず、図示のように球状になる。

(C) その後、第6図に示すように治具20の中心を回転軸として水平面内で治具20を回転運動させる。回転数は5～40rpm程度とする。

これにより、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面の端部に溝部23が設けられた溶解液（例えば沸化水素酸溶液）の被液23は、遠心力と重力により、回転している被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14上に付着している溶解液22を回収しつつ順次移動する。

これにより、予め被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面に付着していた溶解液22の回収が行われる。

(D) 溶解液を回収した被液23は、その後、前記実施例の場合と同様にスポット等により採取し、それを分光分析装置等を使用した化学的分析法により分析して、不純物の種類及び量の測定を行い、元の被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）の不純度を判断する。

この第2実施例の方法も、高価な測定機器を必要としないために測定コストが安くなる。また、被液は濃度な量となり、かつ十分な不純物濃度となる。

その上、外部からの不純物汚染がないため、高信頼性の高い測定を高濃度及び高精度で行うことができる。

(第3実施例)

前記第6図による第2実施例の方法の応用として、凹状のくぼみを有する治具を用い、第7図に示すように、回転軸を横けて被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14を回転運動させることにより、被液23を被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面で走査、移動させることができる。

第6図及び第7図の方法は、スポット上治具等を用いないため、それらの治具から不純物が侵入することを防止できる。

(第4実施例)

さらに上記第6図による第2実施例の方法の他の応用として、第8図の断面図に示すように、予め被液23をスポット上治具24で支持し、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面に接触させ、その後、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）14を図示のように回転運動させると共にスポット上治具24で支持された被液23を水平方向に移動させることにより被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面に付着していた溶解液22を回収することができる。

(第5実施例)

また上記第6図による第2実施例の方法の他の応用として、第9図の断面図に示すように、被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）を表面が下側となるように支持し、被液23を回転治具25上に保持しつつ被測定物（例えばシリコン半導体ウエハ等）表面に接触させ、その後、被測定物（例えばシリコン半導体ウ

エハ等) 14を図示のように回転運動させると共に皿状治具24で保持された被測定物23を水平方向に移動させることにより、予め被測定物(例えばシリコン半導体ウエハ等)表面に付着していた溶解液22を回収することができる。

なお、上記第3図もしくは第7図に示すように、被測定物(例えばシリコン半導体ウエハ等)上に液滴を落下させた後、被測定物(例えばシリコン半導体ウエハ等)に運動を与えて被測定物(例えばシリコン半導体ウエハ等)表面の溶解液を回収する際には、第10図の断面図に示すように、該形状の被測定物(例えばシリコン半導体ウエハ等)14を収納できる分析容器30を用意し、この容器30に対して上記のような運動を与える回転機構40を設けるようにすれば、回転の効率を向上させることができる。

なお、このような装置は、上記のような分析容器30を設けず、1枚の被測定物(例えばシリコン半導体ウエハ等)を収納した被測定物保持台を上記回転機構40により運動させて前記のような軌跡により溶解液を回収するようにしてもよい。

#### (溶解液)

溶解液の例としては以下に挙げるものがある。

- (1) HF
- (2) HF + HNO<sub>3</sub>
- (3) HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- (4) HC1 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(5) 被測定物表面に存在する不純物が、ナトリウム(Na)やカリウム(K)のようなイオン化傾向の大きいものであるときは、不純物測定用の溶解液の底面として水(H<sub>2</sub>O)を使用することができる。

なお、本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、種々の変形が可能であることはいうまでもない。

例えば上記実施例ではこの発明を半導体ウエハ等の表面の不純物測定に実施した場合について説明したが、本発明はその他の、例えばシリコン酸化膜やシリコン窒化膜等の不純物測定や、一般的の金属表面の汚染度の測定にも実施でき、被測定物表面の堆積物等を溶解する溶解液の種類もその材料に応じて適宜選択する

ことができる。

また、被測定物表面が、次に滴下される液滴と底水性の関係にある場合には、溶解液の蒸気によって予め表面を底水性にする工程(プロセス)は不要である。

従って、その場合には、

- 第1実施例における(A)プロセスも、
- 第2実施例における(A)プロセスも不要である。

#### [発明の効果]

本発明は前述のように構成されているので、以下にあげる効果を有する。

- (1) 本発明方法によれば、被測定物の表面に付着している不純物を、高精度及び高精度に測定することができる。
- (2) 本発明装置によれば、測定コストが安く、しかも精度も、信頼性も高い不純物の測定が可能になる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の第1実施例の方法を実施するために使用される容器の構成を示す図。

第2図及び第3図は、それぞれ上記実施例の方法を説明するための断面図。

第4図及び第5図は、それぞれ上記実施例の方法による技術の軌跡を示す図。

第6図は、本発明の第2実施例の方法をを説明するための断面図。

第7図は、本発明の第3実施例の方法をを説明するための断面図。

第8図は、本発明の第4実施例の方法をを説明するための断面図。

第9図は、本発明の第5実施例の方法をを説明するための断面図。

第10図は、本発明で使用される装置の構成を示す図である。

#### [符号の説明]

1 0…密閉容器、  
1 1…被測定物(例えばシリコン半導体ウエハ等)保持台、

1 2…滑板、

1 3…滑板、

1 4…被測定物(例えばシリコン半導体ウエハ等)、

1 5…溶解液(例えば沸騰水素酸溶液)、

- 1 6…自然酸化膜、
- 1 7…不純物測定用の液滴(例えば沸騰水素酸の液滴)、
- 1 8…マイクロピペット、
- 2 0…治具、
- 2 1…管、
- 2 2…溶解液、
- 2 3…不純物測定用の液滴(例えば沸騰水素酸の液滴)、
- 2 4…スポット状治具、
- 2 5…皿状治具、
- 3 0…分析容器、
- 4 0…回転機構。

出願人代理人 弁理士 紗 江 武 恵